

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60250558 A**

(43) Date of publication of application: **11.12.85**

(51) Int. Cl

H01M 4/38
// C22C 30/00

(21) Application number: **59105817**

(22) Date of filing: **25.05.84**

(71) Applicant:

MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72) Inventor:

**YANAGIHARA NOBUYUKI
KAWANO HIROSHI
IKOMA MUNEHISA
GAMO KOJI**

(54) ENCLOSED TYPE ALKALINE STORAGE BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an enclosed type alkaline storage battery having a long charge/discharge cycle life and little rise of its inner pressure due to the gas generated during an overcharge by using a negative electrode made of a hydrogen-occluding alloy expressed by an equation $MmNi_xCo_yM_z$ with X, Y, Z specified.

CONSTITUTION: A negative electrode is made of a hydrogen-occluding alloy expressed by an equation $MmNi_xCo_yM_z$, a positive electrode is arranged via a

separator to form a closed structure together with an alkaline electrolyte, where Mm is Misch metal and a mixture of multiple rare earth metals, M is at least one kind selected among a group of Al, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn, and Mg, $1.5 < x < 4.0$, $0 \leq z \leq 1.5$, $2.5 < x+y < 5.5$, $4 < x+y+2 < 5.5$. Accordingly, an enclosed type alkaline storage battery having a relatively-inexpensive negative electrode, excellent in charge/discharge cycle life, and having little rise of its inner gas pressure due to an overcharge and high reliability can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-250558

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 4/38
// C 22 C 30/00

識別記号

序内整理番号

2117-5H
6411-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 密閉形アルカリ蓄電池

⑯ 特 願 昭59-105817

⑰ 出 願 昭59(1984)5月25日

⑮ 発明者	柳原 伸行	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	川野 博志	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	生駒 宗久	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑮ 発明者	蒲生 孝治	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑯ 出願人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑰ 代理人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

明細書

1、発明の名称

密閉形アルカリ蓄電池

2、特許請求の範囲

- (1) 式 $MnNi_{1-x}Co_yM_z$ (但し、MはAl, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn及びMgよりなる群から選んだ少なくとも1種、
 $1.5 < x < 4.0, 0 \leq y \leq 1.5, 2.5 < z < 6.5,$
 $4 < x + y + z < 8.5$) で表わされる水素吸蔵合金からなる負極、正極、セパレーター及びアルカリ電解液を有する密閉形アルカリ蓄電池。
- (2) 前記式において、 $x + y + z = 5$ である特許請求の範囲第1項記載の密閉形アルカリ蓄電池。
- (3) 前記合金が、 $MnNi_{1.3}Co_{1.5}Al_{0.5}$, $MnNi_{2.5}Co_2Al_{0.5}$ または $MnNi_{1.3}Co_2$ である特許請求の範囲第2項記載の密閉形アルカリ蓄電池。
- (4) Mnが少なくとも3種の希土類金属からなり、Laを25~70重量%含有する特許請求の範囲第1項記載の密閉形アルカリ蓄電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気化学的に水素を吸蔵、放出する水素吸蔵合金を負極に用いた密閉形アルカリ蓄電池に関する。

従来例の構成とその問題点

二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルーカドミウム蓄電池が最もよく知られているが、これらの蓄電池は負極中に固形状の活物質を含むために、重量または容量の単位当りエネルギー貯蔵容量が比較的少ない。このエネルギー貯蔵容量を向上させるため、水素吸蔵合金を負極とし、正極には例えばニッケル酸化物を用いた蓄電池が提案されている。負極にはLaNi系やCaNi系などの水素吸蔵合金が用いられる。この電池系はニッケルーカドミウム蓄電池より高容量が可能で低公害の蓄電池として期待されている。

Ca-Ni系合金の中で代表的なものであるCaNi₅合金を電極として用いる場合、安価で初期容量が大きいが、サイクル寿命は短い上に、放電電位が低いという欠点がある。

一方、 LaNi_5 合金を負極として用いた電池は、サイクル寿命は CaNi_5 を用いたものと比べて比較的良好であるが、単温付近における放電容量が小さいという問題がある。また、合金の構成金属である La が高価であるため、電極自体のコストも当然高くなる。

また、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ni}_{5-y}$ (R は希土類元素、M は $\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{O} < x < 1, 0 \leq y \leq 1$) で表わされる合金が提案されている(特開昭61-15234)。この合金を用いると比較的高い放電電圧と容量を示すが、密閉化した電池では過充電サイクルと共に電池内圧の上昇が見られ、放電容量も小さくなり、サイクル寿命も短くなるなどの問題点があった。

発明の目的

本発明は、比較的安価な材料を用いて負極を構成し、放電容量が大きく、充放電サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少ない密閉形アルカリ蓄電池を得ることを目的とする。

発明の構成

本発明の密閉形アルカリ蓄電池は、式 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ (式中、Mm はミッショメタルで希土類金属の複数混合物、M は $\text{Al}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zn}$ 及び Mg よりなる群から選んだ少なくとも 1 種、 $1.5 < x < 4.0$, $0 \leq z \leq 1.6, 2.6 < x + y < 6.6, 4 < x + y + z < 5.6$) で表わされる水素吸蔵合金を負極とし、セバレータを介して正極を配置し、アルカリ性電解液と共に密閉構造としたものである。

実施例の説明

市販のミッショメタル (La: 40重量%, Ce: 40重量%, Nd: 14重量%, Pr: 4重量%, その他) ICNI (純度 99% 以上), Co (純度 99% 以上) の他に、M として、 $\text{Al}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zn}, \text{Mg}$ など少なくとも一種を選択し、各試料を一定の組成比で秤量、混合し、アーケ溶解炉に入れて、 10^{-4} ~ 10^{-5} Torr ^{減圧状態} まで真空状態にした後 Ar ガス雰囲気中でアーケ放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために数回反転させて合金試料と

した。比較のために、 $\text{LaNi}_5, \text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金を用いた。

これらの合金を粗粉砕後、ポールミルなどで 38 μm 以下の微粉末にした後、ポリエチレン 7.6 重量% ^{ニッケル板} と混合した。グローボックス内で各混合粉末をアルコールと共に発泡状金属多孔体内に充填し、乾燥後、1.8 トン/ cm^2 の圧力で加圧し、次に真空中 120°C で熱処理を行ない、リードを取り付け電極とした。実施例で用いた電極の合金組成を表に示す。

各合金約 15 g を用いて負極とし、公知の焼結式ニッケル極を正極として単 2 型の密閉形ニッケル-水素蓄電池(公称容量 2.0 Ah)を構成した。なお、正極律則になるように、正極容量より負極容量を大きくした。

これらの電池を 0.1 C で 13 時間充電し、0.2 C で放電する充放電を繰り返し、サイクル寿命と電池内圧を調べた。その結果を次表に示す。

電極 組成	組成式	サイクル寿命 (サイクル数)	充電末期の 電池内圧力 (kPa/cm ²)
1. LaNi_5		50	10 以上
2. $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$		100	10 以上
3. $\text{MmNi}_{1.25}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$		200 以上	3.5
4. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$		200 以上	4.0
5. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$		200 以上	3.8
6. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}$		200 以上	7.0
7. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$		200 以上	6.5
8. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$		200 以上	4.0
9. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cu}_{0.5}$		200 以上	4.5
10. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}\text{Fe}_{0.5}$		200 以上	5.0
11. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{0.5}$		200 以上	4.8
12. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.2}$		200 以上	5.2
13. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}$		200 以上	5.5
14. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}$		200 以上	4.5
15. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}$		200 以上	5.0
16. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cr}_{0.5}$		200 以上	4.2
17. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$		200 以上	5.8
18. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{2.0}$		70	-
19. $\text{MmNi}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$		100	1.0
20. $\text{MmNi}_{1.0}\text{Co}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$		80	-

表から明らかなように、 LaNi_5 からなる電極 1 を用いた電池は、充放電サイクル初期の電池内圧は $3.5 \text{ kPa}/\text{cd}$ と低いが、50 サイクルに達すると、放電容量は著しく低下し、初期容量の $\frac{1}{2}$ 程度となると共に過充電状態が激しくなるため電池内圧も $10 \text{ kPa}/\text{cd}$ 以上にまで上昇する。

また、従来の電極 2 を用いた電池は、50 サイクルまでは $5 \text{ kPa}/\text{cd}$ 以下の電池内圧であるが、電池容量が小さく、100 サイクルに達すると電池内圧も $10 \text{ kPa}/\text{cd}$ 以上にまで上昇する。したがって、 LaNi_5 と同様に放電容量の低下が認められた。これは合金中に占める Co の量が少ないと起因している。

これに対して、本発明の電極 3～17 を用いた電池は、充放電を 200 サイクル継続しても放電容量の低下は非常に少なく、充電末期の電池内圧も $3.5 \sim 7.0 \text{ kPa}/\text{cd}$ 程度である。電極 1 は前記式における M、たとえば Al を原子比で 1.5 以上添加したものであり、サイクル寿命も短く、200 サイクルの電池内圧は測定できなかったが、

高くなる傾向にあった。したがって、z は 1.5 以下が望ましい。電極 1 は合金中の Ni 原子が 4 以上の場合であり、電極 2 は合金中の Ni 原子が 1.5 以下の場合である。電極 1 は MmNi_5 合金系に近くなり、密閉電池系における放電容量も小さく、サイクル寿命も短い。また 100 サイクル程度で電池内圧も $10 \text{ kPa}/\text{cd}$ まで上昇する。電極 2 は MmCo_6 合金系に近くなり、密閉電池系における放電容量も小さく、サイクル寿命も短く、Co の量が多いため一部溶解現象が認められた。したがって、Ni と Co の量の間には好ましい相間関係がある。

一方、z が 0 の場合、すなわち MmNi_3Co_2 などはサイクル寿命は長いが、やや電池内圧が上昇する傾向にある。

したがって添加金属 M は電池内圧上昇を抑制する効果がある。中でも Al, Sb, Cu, Mn, Cr, V, Fe, などが比較的効果が大きい。

この様に合金中の Ni が 1.5 原子以下であれば Co の量が当然多くなり、電池の放電電圧の低下と

共に一部 Co の溶解が認められるので、逆に Ni を 4 原子と多くすれば Co の量が少なくなり、優れた密閉形アルカリ蓄電池ができる。そこで、z の値として、 $1.5 < z < 4$ の範囲が適している。

この様な電極を用いた電池は、正極から発生する酸素ガスが負極の表面で負極中に含有する水素と電気化学的に反応して水にかえす過程をくりかえすために電池内圧の上昇が少ない。しかも負極の表面では優先的に水素と酸素のみが作用するしくみになっている。そして酸素に対して腐食されない耐久性のある合金負極を与えていることがわかる。すなわち、合金中の Ni は 1.5 原子から 4 原子までにして Co を 1 原子以上とすることが好ましい。さらに、添加金属 M は 1.5 原子以下とし、 $\text{MmNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ において、 $4 < x + y + z < 5.5$ の範囲内が優れている。中でも、とくに $x + y + z = 5$ の合金組成で $\text{MmNi}_3\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$, $\text{MmNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$ などが優れている。 MmNi_xCo_y 合金では MmNi_3Co_2 が比較的良好な性能を示している。

合金中の Ni 原子を減少させることにより、水素の吸蔵性能を、また Co 原子を増加させることによりサイクル寿命の向上と電池内ガス圧上昇の抑制を図り、さらに添加金属 Al などで耐久性などが増加し、電池全体のコストダウンと性能を著しく向上させることができる。 LaNi_5 合金電極と比べて約 1/4 にコストダウンが図れる。

実施例に用いたミッシュメタル (Mm) の La 含有量は 40 重量% であるが、25 重量% から 70 重量% の範囲が实用電池には最適である。25 重量% 未満では有効な成分 La が少なく、Co の量が多くなり過ぎて、水素吸蔵量が少くなり、有効な放電容量が得られなくなる。一方 70 重量% を超えると、有効な成分 La の量は多く、特性は優れているが、高価となる。したがって、電池を構成すると当然コストアップにつながるので实用上大きな障害の要因となる。したがって、比較的の安価に入手できる 25 ～ 70 重量% の La 含有量が望ましい。また希土類金属の種類も 1 ～ 2 種では当然高価になるので、少なくとも 3 種の希土類

金属からなるミッショメタルMm が比較的に安価に入手しやすい。また性能的にも逆に優れている場合がある。とくに耐食性に優れている。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、負極が比較的安価であり、しかも充放電サイクル寿命に優れ、過充電による電池内ガス圧の上昇が抑制され、信頼性の高い密閉形アルカリ蓄電池が得られる。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

平成 2. 4. - 5 発行

手続補正書

平成 1 年 12 月 5 日

特許庁長官殿



1 事件の表示

昭和 59 年 特許願第 105817 号

2 発明の名称

密閉形アルカリ蓄電池

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住 所 大阪府門真市大字門真 1006 番地
 名 称 (582) 松下電器産業株式会社
 代 表 者 谷井昭雄

4 代理人 T 571

住 所 大阪府門真市大字門真 1006 番地
 松下電器産業株式会社 内

氏 名 (6152) 弁理士 粟野重孝
 (ほか 1名)
 (連絡先 電話(東京)434-9471)



5 補正の対象

明細書全文

6 補正の内容

明細書を別紙の通り全文補正いた



明細書

1. 発明の名称

密閉形アルカリ蓄電池

2. 特許請求の範囲

(1) 式 $MnNi_xCo_yM_z$ (但し、MはAl, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn及びMgよりなる群から選んだ少なくとも 1 種, $1.6 < x < 4.0$, $0 \leq z \leq 1.6$, $2.5 < x+y < 6.5$, $4 < x+y+z < 6.5$) で表わされる水素吸蔵合金からなる負極, 正極, セパレータ及びアルカリ電解液を有する密閉形アルカリ蓄電池。

(2) 前記式において、 $x+y+z=5$ である特許請求の範囲第1項記載の密閉形アルカリ蓄電池。

(3) Mnは少なくとも 3 種の希土類金属からなり, La を 2.6 ~ 7.0 重量% 含有するミッショメタルである特許請求の範囲第1項記載の密閉形アルカリ蓄電池。

(4) 前記合金が、 $MnNi_{3.5}Co_{0.5}Al_{0.5}$, $MnNi_{2.5}Co_2Al_{0.5}$ または $MnNi_5Co_2$ である特許請求

の範囲第2項記載の密閉形アルカリ蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気化学的に水素を吸蔵・放出する水素吸蔵合金を負極に用いた密閉形アルカリ蓄電池に関する。

従来例の構成とその問題点

二次電池としては、鉛蓄電池, ニッケルーカドミウム蓄電池が最もよく知られているが、これらの蓄電池は負極中に固形状の活物質を含むために、重量または容量の単位当たりエネルギー貯蔵容量が比較的少ない。このエネルギー貯蔵容量を向上させるため、水素吸蔵合金を負極とし、正極には例えばニッケル酸化物を用いた蓄電池が提案されている。負極には LaNi 系や CaNi 系などの水素吸蔵合金が用いられる。この電池系はニッケルーカドミウム蓄電池より高容積化が可能で低公害の蓄電池として期待されている。

Ca-Ni 系合金の中で代表的なものである CaNi, 合金を電極として用いる場合、安価で初期容量が

2. 4.-5 発行

大きいが、サイクル寿命は短い上に、放電電位が低いという欠点がある。

一方、 LaNi_5 合金の代表例として LaNi_5 合金を負極として用いた電池は、サイクル寿命は CaNi_5 を用いたものと比べて比較的良好であるが、単温付近における放電容量が小さいという問題がある。また、合金の構成金属であるLaが高価であるため、電極自体のコストも当然高くなる。

また、 $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{Ni}_{5-y}$ (Rは希土類元素、MはCo, Cu, Fe, 0 < x < 1, 0 ≤ y ≤ 1)で表わされる合金が提案されている(特開昭61-15234)。この合金を用いること比較的高い放電電圧と容量を示すが、密閉化した電池では過充電サイクルと共に電池内圧の上昇が見られ、放電容量も小さくなり、サイクル寿命も短くなるなどの問題点があった。

発明の目的

本発明は、比較的安価な材料を用いて負極を構成し、放電容量が大きく、充放電サイクル寿命が長く、過充電時の発生ガスによる内圧上昇が少な

界囲気中でアーカ放電し、加熱溶解させた。試料の均質化を図るために数回反転させて合金試料とした。比較のために、 LaNi_5 , $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ 合金を用いた。

これらの合金を粗粉砕後、ポールミルなどで38μm以下の微粉末にした後、ポリエチレン7.5重量%と混合した。グローバックス内で各混合粉末をアルコールと共にニッケル製発泡状金属多孔体内に充填し、乾燥後、1.8トン/cm²の圧力で加圧し、次に真空中120°Cで熱処理を行ない、リードを取り付け電極とした。実施例で用いた電極の合金組成を表に示す。

各合金約15%を用いて負極とし、公知の焼結式ニッケル極を正極として单2型の密閉形ニッケル-水素蓄電池(公称容量2.0Ah)を構成した。なお、正極律則になるように、正極容量より負極容量を大きくした。

これらの電池を0.1°Cで13時間充電し、0.2°Cで放電する充放電を繰り返し、サイクル寿命と電池内圧を調べた。その結果を次表に示す。

い密閉形アルカリ蓄電池を得ることを目的とする。

発明の構成

本発明の密閉形アルカリ蓄電池は、式 $MnNi_xCo_yM_z$ (式中、Mnはミッシュメタルで希土類金属の複数混合物、MはAl, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn及びMgよりなる群から選んだ少なくとも1種、 $1.6 < x < 4.0$, $0 \leq y \leq 1.6$, $2.6 < x+y < 6.6$, $4 < x+y+z < 6.6$)で表わされる水素吸蔵合金を負極とし、セバレータを介して正極を配置し、アルカリ性电解液と共に密閉構造としたものである。

実施例の説明

市販のミッシュメタル(La:40重量%, Co:40重量%, Nd:14重量%, Pr:4重量%, その他)NiNi(純度99%以上), Co(純度99%以上)の他に、Mとして、Al, Sn, Sb, Cu, Fe, Mn, Cr, Mo, V, Nb, Ta, Zn, Mgなど少なくとも一種を選択し、各試料を一定の組成比に秤量・混合し、アーカ溶解炉に入れて、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torrまで真空状態にした後減圧状態のArガス

電極 No.	組成式	サイクル 寿命 (サイクル数)	充電末期の 電池内圧力 (kg/cm ²)
1	LaNi_5	50	10以上
2	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	100	10以上
3	$\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$	200以上	3.6
4	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$	200以上	4.0
5	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$	200以上	3.8
6	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{2.0}$	200以上	7.0
7	$\text{MnNi}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}$	200以上	6.6
8	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$	200以上	4.0
9	$\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cu}_{0.5}$	200以上	4.6
10	$\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Fe}_{0.5}$	200以上	6.0
11	$\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Mn}_{0.5}$	200以上	4.8
12	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{V}_{0.2}$	200以上	6.2
13	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.2}$	200以上	6.6
14	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}$	200以上	4.6
15	$\text{MnNi}_{3.0}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.2}$	200以上	6.0
16	$\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Cr}_{0.5}$	200以上	4.2
17	$\text{MnNi}_{2.0}\text{Co}_{2.5}\text{Mn}_{0.5}$	200以上	3.8
18	$\text{MnNi}_{2.0}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{2.0}$	70	-
19	$\text{MnNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	100	10
20	$\text{MnNi}_{1.0}\text{Co}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	80	-

表から明らかなように、 LaNi_5 からなる電極 1 を用いた電池は、放充電サイクル初期の電池内圧は 3.6 kg/cm^2 と低いが、60サイクルに達すると、放電容量は著しく低下し、初期容量の $\frac{1}{2}$ 程度となると共に過充電状態が激しくなるため電池内圧も 10 kg/cm^2 以上にまで上昇する。

また、従来の電極 2 を用いた電池は、60サイクルまでは 5 kg/cm^2 以下の電池内圧であるが、電池容量が小さく、100サイクルに達すると電池内圧も 10 kg/cm^2 以上にまで上昇する。したがって、 LaNi_5 と同様に放電容量の低下が認められた。これは合金中に占める Co の量が少ないと起因している。

これに対して、本発明の電極 3～17 を用いた電池は、充放電を 200 サイクル継続しても放電容量の低下は非常に少なく、充電末期の電池内圧も $3.6 \sim 7.0 \text{ kg/cm}^2$ 程度である。電極 18 は前記式における M 、たとえば Al を電子比で 1.5 以上添加したものであり、サイクル寿命も短く、200 サイクルの電池内圧は測定できなかったが、高く

共に一部 Co の溶解が認められるので、逆に Ni を 4 原子と多くすれば Co の量が少なくなり、優れた密閉形アルカリ蓄電池ができる。そこで、 x の値として、 $1.5 < x < 4$ の範囲が適している。

この様な電極を用いた電池は、正極から発生する酸素ガスが負極の表面で負極中に含有する水素と電気化学的に反応して水にかえす過程をくりかえすために電池内圧の上昇が少ない。しかも負極の表面では優先的に水素と酸素のみが作用するしくみになっている。そして酸素に対して腐食されない耐久性のある合金負極を与えていことがわかる。すなわち、合金中の Ni は 1.5 原子から 4 原子までにして Co を 1 原子以上とすることが好ましい。さらに、添加金属 M は 1.5 原子以下とし、 $\text{MnNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z$ において、 $4 < x + y + z < 6.5$ の範囲内が優れている。中でも、とくに $x + y + z = 6$ の合金組成で $\text{MnNi}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{Al}_{0.5}$ 、 $\text{MnNi}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$ などが優れている。 MnNi_xCo_y 合金では MnNi_3Co_2 が比較的良い性能を示している。

なる傾向にあった。したがって、 x は 1.5 以下が望ましい。電極 19 は合金中の Ni 原子が 4 以上の場合であり、電極 20 は合金中の Ni 原子が 1.5 以下の場合である。電極 19 は MnNi_5 合金系に近くなり、密閉電池系における放電容量も小さく、サイクル寿命も短い。また 100 サイクル程度で電池内圧も 10 kg/cm^2 まで上昇する。電極 20 は MnCo_5 合金系に近くなり、密閉電池系における放電容量も小さく、サイクル寿命も短く、Co の量が多いため一部溶解現象が認められた。しかがって、Ni と Co の量の間には好ましい相間関係がある。

一方、 x が 0 の場合、すなわち MnNi_3Co_2 などはサイクル寿命は長いが、やや電池内圧が上昇する傾向にある。

したがって添加金属 M は電池内圧上昇を抑制する効果がある。中でも Al 、 Sb 、 Cu 、 Mn 、 Cr 、 V 、 Fe 、などが比較的効果が大きい。

この様に合金中の Ni が 1.5 原子以下であれば Co の量が当然多くなり、電池の放電電圧の低下と

合金中の Ni 原子を減少させることにより、水素の吸収性能を、また Co 原子を増加させることによりサイクル寿命の向上と電池内ガス圧上昇の抑制を図り、さらに添加金属 Al などで耐久性などが増加し、電池全体のコストダウンと性能を著しく向上させることができるとができる。 LaNi_5 合金電極と比べて約 $\frac{1}{4}$ にコストダウンが図れる。

実施例に用いたミッシュメタル (M) の La 含有量は 40 重量 % であるが、25 重量 % から 70 重量 % の範囲が実用電池には最適である。25 重量 % 未満では有効な成分 La が少なく、Co の量が多くなり過ぎて、水素吸収量が少くなり、有効な放電容量が得られなくなる。一方 70 重量 % を超えると、有効な成分 La の量は多く、特性は優れているが、高価となる。したがって、電池を構成すると当然コストアップにつながるので実用上大きな障害の要因となる。したがって、比較的安価に入手できる 25～70 重量 % の La 含有量が望ましい。また希土類金属の種類も 1～2 種では当然高価になるので、少なくとも 3 種の希土類

平成 2. 4.-5 発行

金属からなるミッショメタルは比較的に安価に入手しやすい。また性能的にも逆に優れている場合がある。とくに耐食性に優れている。

発明の効果

以上のように、本発明によれば、負極が比較的安価であり、しかも充放電サイクル寿命に優れ、過充電による電池内ガス圧の上昇が抑制され、信頼性の高い密閉形アルカリ蓄電池が得られる。

代理人の氏名 井理士 栗野重幸ほか1名